

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11067274 A**

(43) Date of publication of application: **09.03.99**

(51) Int. Cl. **H01M 10/40**  
**H01B 1/12**

(21) Application number: **09226177**

(22) Date of filing: **22.08.97**

(71) Applicant: **DAIKIN IND LTD**

(72) Inventor: **NAKAMURA TAKAYUKI**  
**INO TADASHI**

(54) **LITHIUM SECONDARY BATTERY, POLYMER GEL ELECTROLYTE, AND BINDER FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery with high electrolyte retaining capacity and high membrane strength by constituting an electrolyte with a copolymer having a segmentalized polymer chain (a) for keeping membrane strength and a segmentalized polymer chain (b) for retaining a nonaqueous electrolyte in one molecule.

SOLUTION: A copolymer is preferable to be a block copolymer or a graft copolymer. At least one of a segmentalized polymer chain (a) and a segmentalized polymer chain (b) is preferable to be a fluorine-containing polymer. A lithium salt capable of dissociating in a polymer gel electrolyte is preferably selected from the

group comprising  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{O}_3$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ , and  $\text{LiSbF}_6$ , and a solvent is preferably selected from the group comprising ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, methyl ethyl carbonate,  $\gamma$ -butyrolactone, and a mixture of them.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-67274

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

B

H 0 1 B 1/12

H 0 1 B 1/12

Z

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-226177

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月22日

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72) 発明者 中村 隆之

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(72) 発明者 伊野 忠

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン

工業株式会社淀川製作所内

(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外10名)

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池及び高分子ゲル電解質並びにリチウム二次電池用結着剤

(57) 【要約】

【課題】 電解液を保持する能力が高くかつ十分な膜強度を有するリチウム二次電池用高分子ゲル電解質、結着剤及びそれを用いた電池を提供する。

【解決手段】 1分子内に膜強度を維持する機能を有するセグメント化ポリマー鎖 (a) と非水電解液を保持する機能を有するセグメント化ポリマー鎖 (b) を合せ持つコポリマーで構成されたりリチウム二次電池用高分子ゲル電解質ないしリチウム二次電池用結着剤並びに該電解質を含むリチウム二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】1分子内に膜強度を維持する機能を有するセグメント化ポリマー鎖(a)と非水電解液を保持する機能を有するセグメント化ポリマー鎖(b)を合せ持つコポリマーで構成されたリチウム二次電池用高分子ゲル電解質。

【請求項2】前記コポリマーが、ブロック共重合体またはグラフト共重合体である請求項1記載のリチウム二次電池用高分子ゲル電解質。

【請求項3】セグメント化ポリマー鎖(a)及びセグメント化ポリマー鎖(b)の少なくとも1つが、含フッ素重合体である請求項1または2に記載のリチウム二次電池用高分子ゲル電解質。

【請求項4】セグメント化ポリマー鎖(a)及びセグメント化ポリマー鎖(b)が、各々異なって、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、過フッ化ビニルエーテル、2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロ-1-ペンテン及び側鎖に極性基をさらに有するこれらモノマーからなる群から選ばれた少なくとも1種のモノマーの単独重合体又は共重合体あるいはそれらのモノマー群の少なくとも1種とエチレンおよび/またはプロピレンとの共重合体である請求項3に記載のリチウム二次電池用高分子ゲル電解質。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載のリチウム二次電池用高分子ゲル電解質に、さらに(1)解離可能なリチウム塩として $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 及び $\text{LiSbF}_6$ の群から選択されるリチウム塩；および(2)炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸メチルエチル、炭酸ジプロピル、γ-ブチロラクトン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン及びこれらの混合液から選択される溶媒を含むリチウム二次電池。

【請求項6】1分子内に膜強度を維持する機能を有するセグメント化ポリマー鎖(a)と非水電解液を保持する機能を有するセグメント化ポリマー鎖(b)を合せ持つコポリマーで構成されたリチウム二次電池用結着剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池用高分子ゲル電解質及びそれを用いたリチウム二次電池、並びにリチウム二次電池用結着剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年オーディオテープレコーダー、カメラ一体型ビデオテープレコーダー、パーソナルコンピューター、携帯電話等小型で携帯に適した精密電気・電子機器の需要が益々増大している。これに伴って、これらの駆動用電源を担う小型、軽量で且つ高エネルギー密度

を有する、充電可能ないわゆる二次電池が求められるようになり、従来の鉛蓄電池やニッケル-カドミウム二次電池以外に、ニッケル-水素系や、リチウム系等の新しい高性能の二次電池が次々と商品化されている。

【0003】さらに、最近では $\text{CO}_2$ 排出量削減や大気汚染防止といった環境問題改善のために、高性能二次電池に対して大きな期待が寄せられている。具体的には、電気自動車(EV)や電力供給の負荷平準化を目的とした、いわゆるロードコンディショナーが挙げられる。EVは、主に二次電池に蓄積された電気エネルギーで動力を得るものであり、搭載される二次電池のエネルギー密度によってその性能が決められるといっても過言ではない。また、ロードコンディショナーは夜間の過剰電力を二次電池に蓄積し、昼間の電力不足時に放電させて使用するものであるが、各々の建物内に設置される必要があり、大きなスペースがとれないため高いエネルギー密度が要求される。

【0004】このような用途で特徴的なことは、一般に大型の高性能二次電池が要求されることである。大型の高性能二次電池は、大量のエネルギーを蓄積していることから特に高いレベルの安全性が求められる。

【0005】これらの新しい二次電池の中でも、特に負極にリチウム金属やその合金あるいはリチウムイオンを吸蔵・放出できる化合物を備えたいわゆるリチウム系二次電池はそのエネルギー密度の高さから大きな期待を寄せられている。

【0006】一般に二次電池は、負極と正極、及びイオン伝導性を有する電解質(電解液)、さらに負極と正極の短絡を防ぐためのセパレーターから構成される。上記リチウム系二次電池は、非水電解液、即ち炭酸エステルなどの有機溶剤にリチウム塩を溶解させた溶液が用いられている。この非水電解液は本質的に可燃性であるため、常に燃焼や爆発の危険性を内包しており、安全性確保のための対策が重要である。

【0007】特にセパレーターは、負極と正極の短絡を防止するという役割を有すると共に、電解液を電池系内に安定に保持する機能をもち有しており、安全性確保のためには最も重要な構成要素である。

【0008】現在最も一般的に用いられているセパレーターはポリエチレン、ポリプロピレンなどの炭化水素系ポリオレフィン樹脂の多孔膜である。これらは融点以上の高温で樹脂が溶解して細孔を塞ぐ、いわゆるシャットダウン機能を有しており、異常反応による電池の破裂を防ぐことが可能である。しかしながらこれらポリオレフィン樹脂は、電解液の保持性が不十分であり、電池外装缶外部に電解液が染み出す、いわゆる液漏れの危険がある。

【0009】ポリオレフィン樹脂の表面をプラズマ処理等により親水化する方法や界面活性剤を用いて電解液の保持性を改善する方法が提案されているが、その効果は

十分とはいえない。

【0010】これらの問題点を本質的に解決する方法として、電解液を用いない、即ち電解液の代わりに固体電解質を用いる試みがなされているが、電気伝導度が低いために大きな放電電流が得られないという欠点があり、実用化には至っていない。

【0011】そこで、非水電解液に膨潤する樹脂をセパレーターとして用いることにより、本質的に電解液の保持性を改善したいいわゆる「高分子ゲル電解質」が注目されている。高分子ゲル電解質に要求される特性は、以下のようなものである。

【0012】(1) 電解液を保持する能力が高く、かつリチウムの伝導度を高くできること；

(2) 容易に薄膜状に加工でき、電池内で十分な膜強度を有すること；

(3) 電池反応系内で化学的に安定なこと、特に酸化安定性が高いこと；及び

(4) 熱的に安定で、高温での使用に耐えること。

【0013】現在のところ、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド等のポリエーテル樹脂が高分子ゲル電解質として広く検討されているが、(1)の特性が不十分であり、電池性能及び安全性が十分に確保できていないのが実状である。

【0014】一般に、フッ素含有ポリマーは化学的、熱的安定性に優れており、(3)、(4)の条件を満足したゲル電解質として優れた潜在能力を有していると考えられる。

【0015】例えば、米国特許5418091号に、フッ化ビニリデン(2F)と6フッ化プロピレン(6F)の共重合体の使用が提案されている。該特許に記載された方法によれば、電池系内で安定なゲル電解質を得ることができる。しかしながら、2F/6F共重合体は、6F組成によって物性が著しく変化する。例えば6F組成が高い場合、電解液の保持性は高くなり、良好なイオン伝導性が得られるが、膜強度が低下して極端な場合には一部が電解液に溶解してしまう。実際、2F/6Fが78/22モル比の共重合体は電解液(PC+EC等分混合物)には溶解することを本発明者は確認した。一方、6F変性量を減らすと膜強度は上がるが、電解液の保持性が不十分になり、電気伝導度が小さいという欠点を有しており、上記(1)、(2)の要求特性を同時に満足することは困難であった。2F/6Fが95/5モル比の共重合体においても電解液(PC+EC等分混合物)には溶解するので、該米国特許の請求の範囲に記載の条件(8~25重量%、つまり4~12.5モル%の6Fを含む2F共重合体において電解質で膨潤した膜が前述の条件(2)を満足させるとは考え難い。

【0016】本発明者らは、鋭意検討の結果、一分子内に膜強度を維持する機能を有する部位と電解液に湿潤する機能を有する部位を合せ持つポリマーを高分子ゲル電

解質として用いることにより、前述の(1)~(4)の要求特性を同時に満足し得たものである。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、リチウム二次電池用高分子ゲル電解質、結着剤並びにそれを用いたリチウム二次電池に関わるものであって、より詳しくは電解液を保持する能力が高くかつ十分な膜強度を有するリチウム二次電池用高分子ゲル電解質、結着剤及びそれを用いたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】一般に、ゲル電解質は電解液である有機溶剤を保持するためにその有機溶剤となじみのよいポリマーを選択する必要がある。このことは必然的にポリマーが電解液に膨潤、溶解しやすいことを意味している。ポリマーは溶剤に膨潤することで機械的強度が低下するため、構成されるゲル電解質の膜強度が低下することは不可避である。従来のゲル電解質は一定の組成を有するため、電解液の保持性を高めると膜強度が低下するという問題があった。即ちこれが前記

(1)、(2)の要求特性を同時に満足できない理由である。

【0019】そこで本発明者らは、当初解決手段として前記(1)、(2)の要求特性を別々に満足する要素を混合してゲル電解質を構成することにより、この問題を解決できるものと考えた。具体的には、ポリフッ化ビニリデンのように電解液に膨潤しにくいポリマーと、フッ素ゴムのように膨潤しやすいポリマーを混合して電解質膜の作成を試みた。しかしながらこの方法では、電解液に湿潤させると膜強度が明らかに不良であり、改善が認められなかった。これは膨潤しやすいポリマーが優先的に電解液を含んでしまい、極端な場合には溶解状態になってしまうことが原因ではないかと考えた。

【0020】このことから目的の効果をj得るためには、電解液に膨潤し難く、電解液中でも機械的強度を有するポリマーと、電解液に膨潤しやすく電解液保持能力の高いポリマーを分子レベルで融合させ、設計する必要があることを発見し、本発明に至った。

【0021】即ち本発明は、一分子内に膜強度を維持する機能を有するセグメント化ポリマー鎖(a)と電解液に湿潤する機能を有するセグメント化ポリマー鎖(b)を合せ持つポリマーを用いたリチウム二次電池用高分子ゲル電解質に関する。

【0022】また、本発明は、前記リチウム二次電池用高分子ゲル電解質に、さらに(1)解離可能なリチウム塩としてLiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C及びLiSbF<sub>6</sub>の群から選択されるリチウム塩；および(2)炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸

10

20

30

40

50

メチルエチル、炭酸ジプロピル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン及びこれらの混合液から選択される溶媒を含むリチウム二次電池に関する。

【0023】さらに、本発明は、一分子内に膜強度を維持する機能を有するセグメント化ポリマー鎖(a)と電解液に湿潤する機能(非水電解質を保持する機能)を有するセグメント化ポリマー鎖(b)を合せ持つポリマーを用いたリチウム二次電池用結着剤に関する。

【0024】以下、本発明について具体的に説明する。

【0025】

【発明の実施の形態】一分子内に膜強度を維持する機能を有するセグメント化ポリマー鎖(a)と非水電解質を保持する機能を有するセグメント化ポリマー鎖(b)を合せ持つポリマーとして、具体的には図1に示すようなブロック共重合体、グラフト共重合体が挙げられる。ブロック共重合体は従来種々の方法で合成され、例えばイオン重合によるリビングポリマー(スチレン-ブタジエンスチレン共重合体)の製造に採用されている逐次生長法、2種類以上のポリマーをカップリングさせるポリマーカップリング法、その他末端官能基を利用した重付加、重縮合、ラジカル重合においてはポリマー開始剤、ポリマー移動剤を用いた方法が知られている(ABA、ABAB、BABブロック共重合体)。一方、グラフト共重合体は主鎖ポリマーの部位に新たな重合開始点を作り、これに他のモノマーをグラフト重合させることで合成される。ラジカル重合においては、開始剤で主鎖ポリマーから水素、ハロゲンを引き抜きポリマーラジカルを発生させるか、または開始剤の部位を有するモノマーを予め主鎖に共重合させ、第2段階としてこの開始剤を活性化させて他のモノマーをグラフト重合する方法が知られている。最近では、マクロマーを共重合させることで一挙にグラフト共重合体を合成する方法もある(ABA、BABグラフト共重合体)。

【0026】リチウム二次電池用高分子ゲル電解質には、前述のように、条件(1)から(4)を満足させるポリマーとして含フッ素重合体が好ましい。含フッ素ポリマーは一般の炭化水素系ポリマーに比べて熱的、化学的に安定であるだけでなく、含フッ素モノマーを用いて共重合体を合成する場合、組成を制御することにより電解液に対する湿潤性(膨潤性)を容易にコントロールできること、さらには膜としての強度もコントロールが可能だからである。

【0027】含フッ素モノマーを用いたブロック、及びグラフト共重合体の合成は、公知の方法に従い行うことができる。例えば、特公昭58-4728号公報に記載されるように、 $R-I$ 、 $I-R-I$ ( $R$ はハロゲン化炭化水素であり、ハロゲン原子は主にフッ素及び塩素からなる)などのアイオダイド化合物を用いることによりABA、ABABタイプのブロック共重合体を合成できる。

【0028】セグメント化ポリマー鎖(a)とセグメント化ポリマー鎖(b)の組成比は、セグメント(a)が、 $a:b=5\sim95:95\sim5$ 重量%、好ましくは $a:b=5\sim50:95\sim50$ 重量%である。

【0029】セグメント(a)については電池系内での安定性の観点から、フッ素樹脂を用いることが好ましい。フッ素樹脂としては、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンを主としてなるものであり、さらに必要に応じて6フッ化プロピレン、過フッ化ビニルエーテルなどのモノマーを共重合することも可能である。具体的には主として共重合割合がフッ化ビニリデン50~100モル%、テトラフルオロエチレン0~50モル%で、またそれらと共重合し得る単量体0~10モル%で、フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンの合計共重合モル分率( $X_1$ )が、 $90\leq X_1\leq 100$ であるフッ化ビニリデン系共重合体が好ましい。

【0030】フッ化ビニリデンが約50モル%より少ない場合、有機溶剤全体に対する溶解性が低下する。また、共重合体材料は硬くなり、柔軟性に乏しいため電極シートの小さな巻き付けや折り畳み加工に限界があり、電池性能アップにも支障をきたすことが考えられる。また、この共重合体の分子量は、GPC(ゲル濾過クロマトグラフィー)測定での重量平均分子量がポリスチレン換算値で20,000~1,000,000のものが好ましい。20,000以下であると分子量が低すぎて製膜できず、また1,000,000を超えると電極合剤塗料のチキソ性が非常に大きくなり、取り扱いが困難になる。

【0031】セグメント(b)については、電解液によく膨潤するものであれば特に限定されないが、例えばフッ化ビニリデン、6フッ化プロピレンを主としてなるものであり、必要に応じてテトラフルオロエチレンや過フッ化ビニルエーテルなどのモノマーを共重合することも可能である。より具体的には、共重合割合が、フッ化ビニリデン50~95モル%、6フッ化プロピレン5~30モル%、テトラフルオロエチレン0~40モル%で、フッ化ビニリデンと6フッ化プロピレンの合計共重合体モル分率( $X'$ )が、 $60\leq X'\leq 100$ である共重合体が好ましい。

【0032】セグメント(a)とセグメント(b)は、好ましくは、セグメント(b)の6フッ化プロピレン含量が、セグメント(a)の6フッ化プロピレン含量よりも多いものである。

【0033】分子内でのセグメント(a)とセグメント(b)の配列は特に限定されないが、それぞれ少なくとも1つのセグメント(a)と少なくとも1つのセグメント(b)を含んでいればよい。

【0034】本発明で使用する溶媒は、特に限定されるものではないが、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン等の環状カーボネート、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸メチルエチル、炭酸ジプロピル等の鎖状

カーボネート、γ-ブチロラクトン等の環状エステル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン等の鎖状エーテル化合物の単独または2種以上の混合溶媒が使用できる。解離可能なリチウム塩も従来公知の電解質がいずれも使用でき、例えば  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、及び  $\text{LiSbF}_6$  が挙げられる。

【0035】さらに、本発明の電池電極組成物には、その他に、集電体との接着性をさらに向上させるため例えばポリメタアクリレート、ポリメチルメタアクリレート等のアクリル系樹脂、ポリイミド、ポリアミド、及びポリアミドイミド系樹脂を同時に混合してもよい。その他過塩素酸リチウム、硼フッ化リチウム、炭酸セシウムなどの電解質、またそれらを溶解させた炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジエチル、γ-ブチロラクトンなどの電解液単体もしくは混合液などが含まれてもよい。

【0036】負極活物質としては特に限定されるものではないが、金属リチウムやリチウム等をドーブ/脱ドーブ可能な炭素質材料が用いられ、例えば、ポリアセン、ポリピロール等の導電性ポリマー、あるいはコークス、ポリマー炭、カーボンファイバー等の他、単位体積当たりのエネルギー密度が大きいことから熱分解炭素類、コークス類（石油コークス、ピッチコークス、石炭コークス等）、カーボンブラック（アセチレンブラック等）、ガラス状炭素、有機高分子材料焼結体（有機高分子材料を500℃以上の温度で不活性ガス気流中、あるいは真空中で焼成したもの）、炭素繊維等が好ましい。

【0037】一方、正極活物質としては、特に限定されるものではないが、二酸化マンガン、五酸化バナジウムの様な遷移金属酸化物や、硫化鉄、硫化チタンのような遷移金属硫化物、さらにはこれらとリチウムとの複合酸化物などを用いることができる。特に、高電圧、高エネルギー密度が得られ、サイクル特性にも優れることから、式  $\text{LiXAX}_1\text{-YMYO}_2$ （Aは、Mn、Co、及びNiからなる群から選ばれる少なくとも一種の遷移金属元素、MはB、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Al、In、Nb、Mo、W、Y及びRhよりなる群から選ばれる少なくとも一種の元素、 $0.05 \leq X \leq 1.1$ ； $0 \leq Y \leq 0.5$ ）で表される複合酸化物が挙げられる。複合酸化物の具体的としては、コバルト酸リチウム（ $\text{LiCoO}_2$ ）、ニッケル酸リチウム（ $\text{LiNiO}_2$ ）、マンガン酸リチウム（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）等が望ましい。

【0038】本発明の高分子ゲル電解質は、電極製造用の結着剤、特に正極用として用いることもできる。

【0039】結着剤の添加量は、正極活物質と導電剤の合計量に対して1~10重量%程度である。

【0040】結着剤と混合する溶剤としては、リチウムイオン電池で一般に用いられるN-メチルピロリドン等

の非プロトン性極性溶剤の他、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤を用いてもよい。

【0041】本発明の結着剤と高分子ゲル電解質を含むリチウム2次電池は、両者の適合性に優れるため好ましい。

#### 【0042】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例を用いてより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

#### 【0043】合成例1

セグメント化ポリマー鎖（a）として、ホモフッ化ビニリデンを用い、セグメント化ポリマー鎖（b）として、V（フッ化ビニリデン）/6F（6フッ化プロピレン）=80/20の比率で、ブロック共重合体を製造した。

#### 【0044】合成例2

セグメント化ポリマー鎖（a）として、V（フッ化ビニリデン）/T（テトラフルオロエチレン）=70/30、セグメント化ポリマー鎖（b）として、V（フッ化ビニリデン）/T（テトラフルオロエチレン）/6F（6フッ化プロピレン）=50/20/30を用い、ブロック共重合体を製造した。

#### 【0045】比較合成例1

V（フッ化ビニリデン）/6F（6フッ化プロピレン）=80/20の比率で、フッ化ビニリデン-6フッ化プロピレン共重合体を製造した。

#### 【0046】比較合成例2

フッ化ビニリデンを重合してポリフッ化ビニリデンを合成した。

#### 【0047】実施例1：イオン伝導度測定

合成例1で作成したブロック共重合体樹脂を、ヒートプレスして厚さ100ミクロンのシートを作製した。一方、プロピレンカーボネートに  $\text{LiPF}_6$  を1モル/リットルの濃度で溶解した電解液を作成した。

【0048】内径2cmの円形ガラスシャーレの中に、該シートサンプルを入れ、さらに電解液を20ミリグラム加え、60℃アルゴン雰囲気下で一夜放置した。

【0049】放置後のサンプルを取り出したところ、電解液に膨潤し、シート形状を保っていた。

【0050】イオン伝導度はソーラトロン社製インピーダンスアナライザ（1260型）を用い、通常の交流インピーダンス法で、周波数20Hz~1kHzにて測定した。シートのイオン伝導度は  $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  であった。

#### 【0051】実施例2：イオン伝導度測定

合成例2で作成したブロック共重合体樹脂を、ヒートプレスして厚さ100ミクロンのシートを作製した。一方、プロピレンカーボネートに  $\text{LiPF}_6$  を1モル/リットルの濃度で溶解した電解液を作成した。

【0052】内径2cmの円形ガラスシャーレの中に、該

シートサンプルを入れ、さらに電解液を20ミリグラム加え、60℃アルゴン雰囲気下で一夜放置した。

【0053】放置後のサンプルを取り出したところ、電解液に膨潤し、シート形状を保っていた。

【0054】イオン伝導度はソーラトロン社製インピーダンスアナライザ(1260型)を用い、通常の交流インピーダンス法で、周波数20Hz～1kHzにて測定した。シートのイオン伝導度は $4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

#### 【0055】比較例1

比較合成例1で作成した共重合体樹脂を、ヒートプレスして厚さ100ミクロンのシートを作製した。一方、プロピレンカーボネートにLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの濃度で溶解した電解液を作成した。

【0056】内径2cmの円形ガラスシャーレの中に、該シートサンプルを入れ、さらに電解液を20ミリグラム加え、60℃アルゴン雰囲気下で一夜放置した。

【0057】放置後のサンプルを取り出そうとしたが、強度が低くて取り出せなかった。

#### 【0058】比較例2

比較合成例2で作成したホモポリマー樹脂を、ヒートプレスして厚さ100ミクロンのシートを作製した。一方、プロピレンカーボネートにLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの濃度で溶解した電解液を作成した。

【0059】内径2cmの円形ガラスシャーレの中に、該シートサンプルを入れ、さらに電解液を20ミリグラム加え、60℃アルゴン雰囲気下で一夜放置した。

【0060】放置後のサンプルを取り出したところ、シート形状を保っていたが、シートに吸収されない電解液が一部残っていた。

【0061】イオン伝導度はソーラトロン社製インピーダンスアナライザ(1260型)を用い、通常の交流イ

\*ンピーダンス法で、周波数20Hz～1kHzにて測定した。シートのイオン伝導度は $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

#### 【0062】実施例3及び比較例3

正極活物質として、LiCoO<sub>2</sub>を60重量部と、導電剤としてアセチレンブラック5重量部、結着剤として合成例1のブロック共重合体(実施例3)、比較合成例2のポリフッ化ビニリデン(比較例3)をそれぞれ5重量部と、溶剤としてN-メチルピロリドン30重量部をボールミルを用いて10時間混合し、正極合剤を調製した。この合剤を正極集電体となる厚さ20μmのアルミニウム箔の両面に、乾燥後の厚さが100μmになるように塗布し、最終的に120℃で乾燥後、圧延処理して帯状正極を作製した。

【0063】負極及び電池は、特開平7-201316号公報に記載されている方法に準じて作製した。作製された電池について室温下、最大充電電圧4.2V、充電電流1Aの条件で充電を2.5時間行い、次いで6.2Ωの定抵抗で放電を行うといった充放電サイクルを繰り返し行って、放電容量の変化を観測し、放電容量が初期容量の50%まで低下するサイクル数(50%容量サイクル数)を調べた。

【0064】合成例1のブロック共重合体を用いた電池の50%容量サイクル数は700であり、比較合成例2のポリフッ化ビニリデンを用いた電池の50%容量サイクル数は500であった。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】膜強度を維持する機能を有するセグメント化ポリマー鎖Aと電解液に湿潤する機能を有するセグメント化ポリマー鎖Bを合せ持つポリマーを示す概念図である。

【図1】

